

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(Reference 6)

(11)Publication number : 06-220600

(43)Date of publication of application : 09.08.1994

(51)Int.Cl.

G23C 4/02  
B08B 3/08

(21)Application number : 05-027639

(71)Applicant : NEOS CO LTD

(22)Date of filing : 21.01.1993

(72)Inventor : SAMEJIMA TEIICHIRO  
TSUBOUCHI KOJI  
MASUI KANEOMI

## (54) WASHING METHOD OF VACUUM THIN FILM FORMING DEVICE OR THE LIKE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To easily wash and clean the inside surfaces of vacuum thin film forming device and etching device contaminated with thin-film materials and etching materials by previously forming thermally sprayed films of Al and Cu metals on these inside surfaces.

CONSTITUTION: The metallic thin films having 10 to 40% voids and 10 to 500micron thickness are previously formed of the Al, Cu or their alloys by a thermal spraying method on the inside surfaces of the vacuum thin film forming device and etching device at the time of forming thin films of inorg. compds., metals, etc., on the surfaces of substrates such as wafers or etching the thin films by these devices. The inside surfaces of the devices are washed by an aq. hydrochloric acid of 5 to 25wt.% concn. in the case of the thermally sprayed layers of the Al metals and by an aq. nitric acid soln. of 10 to 65wt.% concn. in the case of the thermally sprayed layers of the Cu metals to dissolve away the thermally sprayed metallic layers together with the contaminating powders sticking to the inside surfaces if there is the possibility that the thin-film materials and etching materials stick to the inside surfaces of the devices at the time of forming the thin films or etching the thin films and that the surfaces of the wafers are contaminated by the fine powders formed by peeling of these materials. The contamination of the wafer surfaces with the fine powders is thus prevented.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(Cited Reference 6)

(11)特許出願公開番号

特開平6-220600

(43)公開日 平成6年(1994)8月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 3 C 4/02				
B 0 8 B 3/08		Z 2119-3B		

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5-27639	(71)出願人	000135265 株式会社ネオス 兵庫県神戸市中央区加納町6丁目2番1号
(22)出願日	平成5年(1993)1月21日	(72)発明者	鮫島 貞一郎 滋賀県甲賀郡甲西町若竹町4-9
		(72)発明者	坪内 浩二 長崎県長崎市椎ノ木町4番13号
		(72)発明者	榎井 謙臣 兵庫県三木市緑ヶ丘町西1-5-11

(54)【発明の名称】 真空薄膜形成装置等の洗浄方法

(57)【要約】

【目的】 半導体の製造過程において使用される真空薄膜形成装置等の洗浄において、装置の材質を腐食することなく、作業性が良く、洗浄性の良好な洗浄方法を提供する。

【構成】 真空薄膜形成装置等の内部表面に、予めアルミニウムや銅等の特定の膜を溶射法により形成させておき、装置が汚染された後、特定の酸を用いて洗浄することを特徴とする真空薄膜形成装置等の洗浄方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板表面上に薄膜を形成する真空薄膜形成装置、あるいは基板上の薄膜をエッチングするエッチング装置であって、基板上に薄膜を形成する前に、あるいは基板上の薄膜をエッチングする前に、予め該真空薄膜形成装置内部表面、およびエッチング装置内部表面に溶射法によりアルミニウム、アルミ合金、銅、あるいは銅合金のいずれかで膜厚10～500ミクロンの膜を形成しておき、次いで、真空薄膜形成、あるいはエッチングが行われた後、前記アルミニウム、あるいはアルミ合金で膜が施されてされている時は、塩酸の水溶液で、また、前記銅、あるいは銅合金で膜が施されているときは硝酸で洗浄することを特徴とする真空薄膜形成装置及びエッチング装置の洗浄方法。

【請求項2】 溶射法により形成された膜の空隙率が10～40%である請求項1の真空薄膜形成装置及びエッチング装置の洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体の製造過程において使用される真空薄膜形成装置やエッチング装置の洗浄方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体製造過程において、ウエハ等の基板の表面に、真空薄膜形成装置を用い種々の物質の薄膜が形成される。該薄膜の材質としては、例えば、二酸化硅素、アルミナ等の無機化合物、アルミ、銅、クロム等の金属や金、白金等の貴金属、更にモリブデン、タングステン、チタン等の高融点金属類やその硅化物、窒化物等多種の物質が挙げられる。該物質の薄膜形成時には、基板の表面以外の真空薄膜形成装置内部表面や防着板等の部品にも汚染物として付着する。薄膜形成処理回数が増加するに従って、真空薄膜形成装置内部や防着板等の表面への付着は全面に及び、付着物の膜厚は次第に厚くなってくる。又、ウエハ等基板表面に形成された薄膜を加工するエッチングと呼ばれる工程に於いても、ウエハ等基板表面からエッチング除去された物質が、装置内部表面に付着し、次第に厚膜化する。真空薄膜形成装置やエッチング装置の材質として一般にステンレス、アルミ、チタン等が使用されているが、該付着物の装置表面への付着性は強固なものではない。このため、付着物が厚膜化すると、やがて装置表面より剥離し、ダスト化し装置内を浮遊する。このことによって、ウエハ等の基板の表面が汚染され、不良品が発生するという問題点がある。

【0003】 この為、付着物の剥離現象が起こる前に付着物を清掃することが行われている。清掃の一般的な方法は、化学薬品で溶解洗浄するか、ブラストやホーニング等の物理的手段で除去する方法が取られている。付着物が、化学薬品による溶解性がよい場合には、化学薬品

を用いて溶解洗浄されるが、溶解しないとか、溶解速度が遅い場合には、物理的手段によって行われる。物理的方法は、装置や防着板を傷つけやすいことと、付着物除去時に発生する付着物の微粉体が装置に再付着して装置内部表面に残ることになる。該再付着して装置内に残った微粉体は、薄膜形成時に装置内を浮遊し始め、基板を汚染するという問題点をもっている。

【0004】 以上のような問題点の解決策として、装置内部表面に付着力の強いプラズマ溶射膜を事前に施しておくことにより、薄膜形成時に生じる付着物の付着力を強固にし、剥離による装置内の汚れを防止しようとする技術が、特開昭60-120515号公報に開示がみられる。しかしながら、この方法には、最終的に必要である付着物が過剰に付着した後の処理（清掃・洗浄）については全く考慮されていない。

【0005】 また、化学薬品によって洗浄されにくい物質を洗浄する手段として、予めタングステン被膜を薄膜形成装置内に形成しておき、薄膜形成が行われた後、過酸化水素を用いて前記タングステン被膜を洗浄する方法が開示されている（特開平2-118076号公報参照）。しかしながら、一般的に洗浄時には、付着物は全面に隙間なく付着した状態であり、タングステンは端面にしか露出しておらず、端面よりタングステンを溶解する事になるが、この方法の場合、溶解点へのタングステンの溶解生成物の沈着がおこり、洗浄液の供給不足となり、洗浄に時間がかかり、また、装置の材質であるステンレスの腐食が発生するという欠点をもっている。さらには、溶解剤である過酸化水素は、短時間で加速的に分解するため老化が早いという欠点をもっている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記のように薄膜形成装置やエッチング装置内の付着物が化学薬品に難溶性で、また、硬質の場合には、効果的な清掃方法がないのが現状であることから、本発明は、洗浄が良好で、薄膜形成装置の材質に対する腐食性がなく、また、人体等への影響が少ない薄膜形成装置等の洗浄方法を提供するためなされた。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 つまり、真空薄膜形成装置内部、およびエッチング装置内部表面に予め溶射法によりアルミニウム、またはアルミ合金の膜を膜厚10～500ミクロンで形成しておき、次いで、該装置を用いて基板への真空薄膜形成、またはエッチングが行われた後、塩酸の水溶液で該装置を洗浄することを特徴とする真空薄膜形成装置及びエッチング装置の洗浄方法、および、真空薄膜形成装置内部、およびエッチング装置内部表面に予め溶射法により銅、または銅合金の膜を膜厚10～500ミクロンで形成しておき、次いで、該装置を用いて真空薄膜形成、あるいはエッチングが行われた後、硝酸の水溶液で該装置を洗浄することを特徴とする

真空薄膜形成装置及びエッチング装置の洗浄方法を提供する。

【0008】本発明にいう溶射法により予め形成さしておくアルミニウム、アルミ合金、銅、及び銅合金の膜厚は、10～500ミクロンが好ましい。10ミクロンより薄いと洗浄液の浸透間隙が小さく、また洗浄液と溶射材との置換が悪く洗浄効果が落ちる。500ミクロン以上では液の老化が大きく逆に洗浄効率的にも好ましくない。

【0009】更に、本発明による溶射法により形成される膜の空隙率を10～40%にするのが好ましい。10%以下では洗浄液の浸透が悪く好ましくなく、40%以上では溶射被膜自身の物理的性質が劣化し好ましくない。

【0010】本発明でいう予め形成されるアルミニウム、またはアルミ合金の溶射膜の溶解に用いる塩酸の水溶液の濃度は、5～25重量%が好ましい。特に、10～15重量%が好ましい。

【0011】本発明でいう予め形成される銅、または銅合金の溶射膜の溶解に用いる硝酸の水溶液の濃度は、1～20

\* 0～65重量%が好ましい。特に25～35重量%が好ましい。

【0012】以下、実施例を挙げ説明する。

#### 【実施例】

##### 実施例1～7

装置内部表面に表1に記載した物質の膜を予め溶射により形成した真空薄膜形成装置を用い、ウエハにTiNの蒸着膜の形成を行った。この蒸着膜形成処理は、薄膜形成装置内にある防着板にTiNが約500ミクロン付着するまで行い、また、このときTiNは防着板全面に付着していた。この防着板を用いて表1に示した洗浄剤を用いて洗浄し、付着物のTiNが完全に剥離除去するまでの時間を測定した。その結果を表1に示した。

##### 【0013】比較例1～19

実施例と同様に表1、および表2に記載した物質の膜を形成した真空薄膜形成装置を用い、ウエハにTiNの蒸着膜形成処理を行い、次いで防着板の洗浄試験を行った。その結果を表1、および表2に示した。

##### 【0014】

【表1】

	NO	膜物質名	膜形成方法	膜厚(μm)	空隙率(%)	洗浄剤	洗浄に要した時間(H)
実施例	1	7μmニウム	溶射	20	28	10% HCL	28
	2		溶射	50	28	10% HCL	20
	3		溶射	150	28	10% HCL	10
	4		溶射	50	28	18% HCL	16
	5	銅	溶射	50	24	15% HNO <sub>3</sub>	8
	6		溶射	150	24	15% HNO <sub>3</sub>	8
	7		溶射	50	24	25% HNO <sub>3</sub>	6
比較例	1	なし	—	—	—	10% NaOH	240以上
	2	7μmニウム	真空蒸着	3	1以下	10% NaOH	240以上
	3		真空蒸着	50	1以下	10% NaOH	110
	4		真空蒸着	50	1以下	15% NaOH	96
	5		真空蒸着	150	1以下	10% NaOH	72
	6		真空蒸着	150	1以下	15% HNO <sub>3</sub>	240以上
	7	銅	真空蒸着	3	1以下	15% HNO <sub>3</sub>	48
	8		真空蒸着	50	1以下	15% HNO <sub>3</sub>	56
	9		電気メッキ	50	1以下	15% HCL	250以上
	10		電気メッキ	50	1以下	15% HNO <sub>3</sub>	12
	11		電気メッキ	150	1以下	15% HNO <sub>3</sub>	16

【0015】

【表2】

	NO	膜物質名	膜形成方法	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	空隙率 (%)	洗浄剤	洗浄に要した 時間 (H)
比較例	12	タングステン	真空蒸着	0.5	1以下	36% $\text{H}_2\text{O}_2$	240以上
	13		真空蒸着	3	1以下	36% $\text{H}_2\text{O}_2$	168
	14		真空蒸着	50	1以下	36% $\text{H}_2\text{O}_2$	120
	15		溶射	50	20	36% $\text{H}_2\text{O}_2$	72
	16		溶射	150	20	36% $\text{H}_2\text{O}_2$	72
	17	亜鉛	熔融メッキ	250	1以下	10% $\text{NaOH}$	96
	18		溶射	50	23	10% $\text{NaOH}$	72
	19		溶射	150	23	10% $\text{NaOH}$	60

## 【0016】

【発明の効果】本発による半導体製造時に汚染された薄膜形成装置やエッチング装置の洗浄方法は、装置への腐

食性がなく、人体への影響が少なく、洗浄効率が良く、かつ、半導体性造時の不良品の発生のない方法を提供するものである。